

Abstract of CN1052290

A high silicon zeolite with pentg-ring structure containing rare earth possesses the X-ray diffraction spectrum of ZSM-5 zeolite family, but its apertures are more narrow than those of ZSM-5. Its anhydrous chemical formula is $XRE_2O_3 \cdot YNa_2O \cdot Al_2O_3 \cdot ZSiO_2$ where $X=0.01-0.30$, $Y=0.4-0.6$, $Z=20-100$. Said zeolite is composited with REY or REHY as crystal seed. It can be used as catalysis aid agents in catalytic cracking to raise the octance number of gasoline and may be used also in the process of catalytic dewaxing and xylene isomerization, etc. to raise the selectivity.

〔19〕中华人民共和国专利局

〔11〕公开号 CN 1052290A



〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕 申请号 89108836.9

〔51〕 Int.Cl³
C01B 33/34

〔43〕 公开日 1991年6月19日

〔22〕申请日 89.11.30

〔71〕申请人 中国石油化工总公司石油化工科学研究院

地址 100083 北京市海淀区学院路18号

〔72〕发明人 舒兴田 何鸣元 傅维 张淑琴

〔74〕专利代理机构 石油化工科学研究院专利事务所
代理人 邓 颐

B01J 29/06

说明书页数: 14 附图页数:

〔54〕发明名称 含稀土的五元环结构高硅沸石及合成

〔57〕摘要

一种含稀土的五元环结构高硅沸石,它具有ZSM-5沸石族的X光衍射谱图,但孔径较ZSM-5更为狭窄,其无水化学表达式为 $XRE_2O_3 \cdot YNa_2O \cdot Al_2O_3 \cdot ZSiO_2$,其中, $X=0.01 \sim 0.30$, $Y=0.4 \sim 0.6$, $Z=20 \sim 100$ 。该沸石是以REY或REHY沸石为晶种合成的。它可用作催化裂化助催化剂以提高产物汽油辛烷值桶,也可用于催化脱蜡、二甲苯异构化等过程以提高选择性。

(BJ)第1456号

权 利 要 求 书

1. 一种具有ZSM—5沸石族X光衍射谱图的五元环结构高硅沸石, 其特征在于:

(1) 其孔径较ZSM—5更为狭窄, 其无水化学表达式为 $XRE_2O_3 \cdot YNa_2O \cdot Al_2O_3 \cdot ZSiO_2$, 其中 $X=0.01 \sim 0.30$ 、 $Y=0.4 \sim 0.6$ 、 $Z=20 \sim 100$,

(2) 该沸石是通过下述方法制备的: 以含稀土2~23%、钠 $\leq 5.0\%$ (均以氧化物重量计)的REY或REHY沸石为晶种, 将晶种均匀地分散在用于常规合成ZSM—5沸石的含有任何有机胺、 Na_2O 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 H_2O 的胶态体系中, 晶种的用量以晶种与胶态体系中各自含 Al_2O_3 的重量比为0.05~7.0为宜, 在130~200℃下静置晶化16~60小时后过滤、洗涤、干燥,

(3) 所用的REY沸石晶种是通过下述方法制备的: 将NaY沸石与氯化稀土溶液按照沸石(灼基): $RECl_3 : H_2O$ 为: 1 : 0.01~1.0 : 10~100的重量比在50~150℃下交换0.2~2.0小时, 过滤, 滤饼在400~600℃焙烧0.5~4.0小时, 焙烧后的沸石可重复上述步骤进行第二次交换、焙烧,

(4) 所用的REHY沸石晶种是通过下述方法制备的: 将NaY沸石与硫酸铵水溶液按照沸石(灼基): $(NH_4)_2SO_4 : H_2O$ 为1 : 0.2~0.4 : 10~40的重量比在50~150℃下交换0.2~2.0小时, 该交换步骤可重复1~2次, 过滤, 滤饼在流动干空气中400~600℃焙烧0.5~4.0小时, 焙烧后的沸石与氯化稀土溶液按照沸石(灼基): $RECl_3 : H_2O$ 为1 : 0.05~1.0 : 10~100的重量比在50~150℃下交换0.2~2.0小时, 过滤。

2、按照权利要求1所述高硅沸石，其特征(2)中所说的静置晶化在 $150\sim 180^{\circ}\text{C}$ 下进行 $18\sim 28$ 小时。

3、按照权利要求1所述的高硅沸石，其特征(3)中所说的NaY沸石与氯化稀土溶液按照沸石(灼基)： $\text{RECl}_3:\text{H}_2\text{O}$ 为 $1:0.1\sim 0.4:20\sim 50$ 的重量比在 $60\sim 120^{\circ}\text{C}$ 下进行交换。

4、按照权利要求1所述的高硅沸石，其特征(4)中所说的NaY沸石与硫酸铵水溶液按照沸石(灼基)： $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$ 为 $1:0.8\sim 2.0:20\sim 30$ 的重量比在 $80\sim 120^{\circ}\text{C}$ 下进行交换。

5、按照权利要求1所述的高硅沸石，其特征(4)中所说的沸石与氯化稀土溶液按照沸石(灼基)： $\text{RECl}_3:\text{H}_2\text{O}$ 为 $1:0.2\sim 0.8:20\sim 50$ 的重量比在 $80\sim 120^{\circ}\text{C}$ 下进行交换。

6、权利要求1所述高硅沸石用于提高产物汽油辛烷值桶的催化裂化助催化剂。

含稀土的五元环结构高硅沸石及合成

本发明是关于一种含稀土的五元环结构高硅沸石及其合成方法，确切地说，是关于一种具有ZSM—5沸石族X光衍射谱图的、含稀土的五元环结构高硅沸石及其合成方法。

六十年代末美国莫比尔石油公司开发出的ZSM—5沸石(USP3, 702, 886)是一种具有五元环结构的、孔径为 0.54×0.56 纳米的高硅沸石，其骨架硅铝比在12以上。由于该沸石具有独特的孔结构，因而它已作为催化材料应用于异构化、歧化、催化裂化、催化脱蜡等过程中。因其在工业上的重要地位，促进了人们对其离子交换性能所进行的广泛的基础研究。

众所周知，沸石的吸附性能和催化性能可通过离子交换技术来进行调变。例如NaA沸石与 Ca^{2+} 交换后得到的CaA沸石对于正、异构烃类具有良好的分离能力，因而应用于炼油工业中的脱蜡过程(USP3, 201, 490)，又如NaY沸石与 RE^{3+} 交换后得到的REY沸石其活性和稳定性均显著地优于前者，因而成为近20多年来催化裂化催化剂中应用最广泛的活性组元(USP3, 402, 996)。

显然，各种不同的离子引入ZSM—5沸石也必定给ZSM—5沸石的吸附性能和催化性能带来影响。例如，可推测：当ZSM—5沸石晶内引入稀土后，其孔道将变窄，其酸性和裂化活性都将有所提

高。然而事实是：虽然ZSM—5沸石可通过常规的离子交换技术交换上一价及某些二价的阳离子，但要想在晶内引入类似于稀土这样的三价阳离子却是相当困难的，其主要原因是这类离子难于与低密度的骨架铝原子负电中心相配位(P. Cho and F. G. Dwyer, ACS Symp. Ser., 218, 59~78, 1983)。至于将稀土这样的三价离子如何在ZSM—5沸石合成过程中引入晶内，迄今未见报导。

本发明的目的就是提供一种含稀土的五元环结构高硅沸石及其合成方法。

本发明提供的含稀土的五元环结构高硅沸石具有ZSM—5沸石族的X光衍射谱图，见表1所列数据，因其具有较ZSM—5为大的对正己烷/环己烷的吸附比值，故该高硅沸石具有较ZSM—5为小的孔径，其无水状态化学组成式如下： $XRE_2O_3 \cdot YNa_2O \cdot Al_2O_3 \cdot ZSiO_2$ ，其中X- 0.01~0.30、Y- 0.4~0.6、Z- 20~100。

表 1

本发明高硅沸石		Z S M — 5	
晶面间距(d)	相对强度(I/ I ₀)	晶面间距(d)	相对强度(I/ I ₀)
11.20	M	11.16	S
9.99	V S	10.03	M
9.71	V W	9.70	V W
7.46	V W	7.43	V W
7.12	V W	7.09	V W
6.73	V W	6.70	V W
6.38	V W	6.36	V W
6.01	V W	5.99	V W
5.72	V W	5.71	V W
5.37	V W	5.37	V W
5.15	V W	5.15	V W
4.987	W	4.991	V W
4.625	V W	4.616	V W
4.374	V W	4.365	V W
4.271	V W	4.265	V W
4.096	V W	4.086	V W
4.017	V W	4.005	V W
3.863	V S	3.856	V S
3.823	V S	3.819	S
3.760	M	3.755	W
3.721	W	3.719	M

续 表 1

本发明高硅沸石		Z S M — 5	
3.654	W	3.650	W
3.602	V W	3.596	V W
3.491	V W	3.487	V W
3.448	V W	3.443	V W
3.358	V W	3.351	V W
3.321	W	3.311	V W
3.254	V W	3.260	V W
3.181	V W	3.182	V W
3.142	V W	3.140	V W
3.056	V W	3.053	V W
2.999	V W	2.988	V W
2.977	V W	2.970	V W
2.947	V W	2.943	V W
2.870	V W	2.866	V W
2.786	V W	2.786	V W
2.736	V W	2.736	V W
2.688	V W	2.686	V W
2.661	V W	2.662	V W
2.613	V W	2.610	V W
2.595	V W	2.574	V W
2.518	V W	2.516	V W
2.492	V W	2.489	V W
2.420	V W	2.417	V W
2.401	V W	2.399	V W
2.328	V W	2.323	V W
2.111	V W	2.110	V W

VS: 80~100% , S: 60~80% , M: 40~60% , W: 20~40% ,
 VW: <20% .

本发明所提供的含稀土的五元环结构高硅沸石的制备方法如下:

1、以NaY沸石为起始物制成含稀土2~23%、钠 $\leq 5.0\%$ (均以氧化物重量计)的REY或REHY沸石,

2、以上述REY或REHY沸石为晶种,将其均匀地分散在用于常规合成ZSM-5沸石的含有任何有机胺、 Na_2O 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 H_2O 的胶态体系中,晶种的用量以晶种与胶态体系中各自含 Al_2O_3 的重量比为0.05~7.0为宜,

3、将含有晶种的胶态体系在130~200℃,最好150~180℃下静置晶化16~60小时,最好18~28小时,经过滤、洗涤、干燥即得本发明所提供的含稀土的五元环结构高硅沸石。

其中所说的作为晶种的REY沸石的制备方法如下:将NaY沸石与氯化稀土溶液按照沸石(灼基): $\text{RECl}_3:\text{H}_2\text{O}$ 为1:0.01~1.0:10~100,最好为1:0.1~0.4:20~50的重量比在50~150℃,最好60~120℃下交换0.2~2.0小时,过滤,滤饼在400~600℃焙烧0.5~4.0小时。焙烧后的沸石可按上述方法进行第二次交换、焙烧。

其中所说的作为晶种的REHY沸石的制备方法如下:将NaY沸石与硫酸铵水溶液按照沸石(灼基): $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$ 为1:0.2~4.0:10~40,最好为1:0.8~2.0:20~30的重量比在50~150℃,最好80~120℃下交换0.2~2.0小时。该交换步骤可重复1~2次。过滤,滤饼在流动干空气中400~600℃焙烧0.5~4.0小时。焙烧后的沸石与氯化稀土溶液按照沸石(灼基): $\text{RECl}_3:\text{H}_2\text{O}$ 为1:0.05~1.0:10~100,最好1:0.2~0.8:20~50的重量比在50~150℃,最好80~120℃下交换0.2~2.0小时,过滤。

本发明所提供的含稀土的五元环结构高硅沸石经常规的 NH_4^+ 离子交换洗去 Na^+ 后辅以 SiO_2 、 Al_2O_3 或 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 等载体可用作催化裂化助催化剂以提高产物汽油辛烷值桶。例如，以胜利减压蜡油(馏程 $197 \sim 479^\circ\text{C}$)为原料油进行催化裂化时，加入本发明所提供的沸石为助催化剂，当沸石用量为催化剂总藏量1重%时，产物汽油辛烷值桶较常规裂化催化剂及以ZSM-5为助剂的裂化催化剂分别提高4~12%和6~14%，而生焦率则比ZSM-5为助催化剂的裂化催化剂降低10~20%。该沸石也可用于催化脱蜡、二甲苯异构化等过程以提高选择性。

下面的实例将对本发明所提供的含稀土的五元环结构高硅沸石及其制备方法予以进一步的说明。

实 例 1

晶种REY和REHY的制备。

取硅铝比为5.0(X光衍射法测定)的NaY沸石100克(灼基)，分散在2500克1重% RECl_3 (包头化工厂工业产品，其中含 Ce_2O_3 49%、 La_2O_3 24%)溶液中，在搅拌下 90°C 离子交换30分钟，过滤，滤饼在 550°C 下焙烧2小时。重复上述交换—焙烧一次，得到组成为 RE_2O_3 19.0%、 Na_2O 1.5%、 Al_2O_3 18.5%、 SiO_2 61.0%的REY沸石(其中 Na_2O 是由原子吸收光谱测得，其余组成由X光萤光法测得)。

分别以硅铝比为3.2和4.2的NaY沸石为起始原料，按上述方法制得组成分别为 RE_2O_3 22.5%、 Na_2O 0.8%、 Al_2O_3 25.8%、 SiO_2 50.1%和 RE_2O_3 19.5%、 Na_2O 0.5%、 Al_2O_3 22.2%、 SiO_2 57.8%的REY沸石。

取硅铝比为5.0的NaY沸石100克，分散在2100克5重% $(\text{NH}_4)_2$

SO_4 (北京化工厂产品, 化学纯) 溶液中, 在沸腾温度下离子交换30分钟, 交换时随时补入蒸馏水以维持溶液体积不变。交换后的浆液过滤, 滤饼在 550°C 流动干空气中焙烧2小时。焙烧后的样品加入到5000克1重% RECl_3 溶液中, 在搅拌下 90°C 离子交换30分钟, 过滤后得到组成为 RE_2O_3 16.0% , Na_2O 0.8% , Al_2O_3 21.0% , SiO_2 62.2% 的REHY沸石。

实 例 2~11

按本发明提供的方法制备出含稀土的五元环结构高硅沸石。

取一定量(按灼基计)作为晶种的REY或REHY沸石和15毫升浓度为0.371克/毫升的乙胺(上海农药厂工业产品, 含量40重%)溶液分散在283克含 Na_2O 3.1% , SiO_2 9.9% 的水玻璃(南京无机化工厂工业产品, SiO_2 含量28.0% , 模数3.2)溶液中, 在搅拌下加入不同含铝量的 AlCl_3 (北京化工厂产品, 化学纯)溶液41.4克, 用10重% 盐酸调整体系的PH到10.5~11.0使之形成凝胶。由投料量可计算得所生成胶体的组成为: $26\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot 12\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 100\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, 实例9、10、11 中 $m=3740$, 其余实例中 $m=3470$ 。

将胶体放入晶化釜内晶化, 然后冷却、过滤、水洗至中性, $110\sim 120^\circ\text{C}$ 烘干即得本发明中所说含稀土的五元环结构高硅沸石。

例中各参数值见表2。

上述各样品均具有表1所列出的X光衍射谱图, 它们各自的重量组成分析和吸附性能分析结果分别列于表3和表4中。 Na_2O 含量由原子吸收光谱测得, RE_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 含量由X光萤光法测得。吸附性能是用重量吸附仪测定的, 吸附前的样品预先经 850°C 焙烧2小时, 吸附压力为39毫米汞柱, 吸附温度为 $18\sim 20^\circ\text{C}$, 吸附时间为2小时。

表 2

起 始 Na Y 硅铝比	晶 种		晶种Al ₂ O ₃ —— 胶状Al ₂ O ₃ (重)	胶体组成 中 n 值	晶 化		实 例
	种类	用量, 克			温度, °C	时间, 小时	
5.0	REY	2.0	3.08	0.24	160~170	24~26	2
5.0	REY	2.3	6.60	0.28	160~170	24~26	3
5.0	REY	1.0	0.60	0.12	160~170	24~26	4
5.0	REY	0.5	0.11	0.06	160~170	24~26	5
5.0	REY	2.0	3.08	0.24	130~140	50~60	6
5.0	REY	2.0	3.08	0.24	170~180	20~24	7
5.0	REY	2.0	3.08	0.24	190~200	18~20	8
3.2	REY	1.43	3.08	0.15	160~170	18~20	9
4.2	REY	1.67	3.08	0.21	160~170	20~22	10
5.0	REHY	1.76	3.08	0.18	160~170	24~26	11

表 3

实 例	组 成 分 析, 重 %				硅铝摩尔比*
	RE ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
2	1.5	0.6	2.0	95.9	81.52
3	2.0	0.6	2.2	95.4	73.71
4	0.7	0.8	2.4	96.1	68.07
5	0.5	0.9	2.6	96.0	62.76
6	1.5	0.6	2.0	95.9	81.52
7	1.5	0.6	2.0	95.9	81.52
8	1.5	0.6	2.0	95.9	81.52
9	1.1	0.7	2.2	96.0	74.19
10	0.9	0.8	2.3	96.0	70.96
11	1.2	0.7	2.3	95.8	70.81
ZSM—5	0	1.4	2.2	96.4	74.49
REZSM—5	0.45	0.5	2.2	96.85	74.83

* 由组成分析计算得。

表 4

实 例	吸附量, 毫克/ 克		正己烷吸附量
	正己烷*	环己烷**	环己烷吸附量
2	102.5	13.3	7.70
3	104.5	10.8	9.68
4	103.6	14.4	7.19
5	101.5	12.8	7.92
9	103.5	12.8	8.09
10	101.5	14.5	7.00
11	101.5	12.8	7.93
ZSM—5	112.0	52.2	1.98
REZSM—5	111.8	55.1	2.03

* 正己烷动力学直径为0.43纳米;

** 环己烷动力学直径为0.61纳米。

实 例 12

按本发明提供的方法制备出含稀土的五元环结构高硅沸石。

取2.0克(按灼基计)作为晶种的REY沸石(起始NaY硅铝比为5.0)和5毫升浓度为0.371克/毫升的乙胺溶液分散在200克含 Na_2O 3.3%、 SiO_2 10.0%的水玻璃溶液中,在搅拌下加入 Al_2O_3 含量为1.3%的 AlCl_3 溶液43.6克,用10重%盐酸调整体系的PH到10.5~11.0使形成凝胶,由投料量可计算得所生成胶体的组成为: $4.5 \text{ C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot 4.2 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.12 \text{ RE}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 38.4 \text{ SiO}_2 \cdot 1500 \text{ H}_2\text{O}$ 。将胶体加入晶化釜内,180℃晶化16小时,然后冷却、过滤、水洗至中性、110~120℃烘干。

该样品具有表1所列出的X光衍射谱图,其重量组成分析及由此计算得的硅铝比列于表5中。

表 5

RE ₂ O ₃ , 重%	Na ₂ O, 重%	Al ₂ O ₃ , 重%	SiO ₂ , 重%	硅 铝 摩尔比
1.5	0.7	4.5	93.3	35.25

比 较 例

为与本发明中所说的含稀土的五元环结构高硅沸石相比较,按先有技术的方法制备出ZSM-5沸石和REZSM-5沸石。

取2.0克(灼基)ZSM-5沸石(上海染化七厂工业品,硅铝比60)晶种和15毫升浓度为0.371克/毫升的乙胺溶液分散在283克含 Na_2O

3.1%、 SiO_2 9.9% 的水玻璃溶液中，搅拌下缓慢加入含 Al_2O_3 1.16% 的 AlCl_3 溶液41.4克，用10重% 盐酸调整体系的PH到10.5~11.0使之形成凝胶，由投料量可计算得所生成胶体的组成为： $26\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot 12\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 100\text{SiO}_2 \cdot 3470\text{H}_2\text{O}$ 。将胶体加入晶化釜内在160~170℃下晶化约20小时，然后冷却、过滤、水洗至中性，110~120℃干燥即得ZSM—5沸石。

取一定量上述合成出的ZSM—5沸石经550℃焙烧2小时后，按照沸石： RECl_3 ：脱离子水= 1：0.5：20的重量比，在搅拌下90℃离子交换两次，每次30分钟，过滤，110~120℃干燥即得REZSM—5沸石。

上述ZSM—5和REZSM—5沸石的X光衍射数据、重量组成分析和吸附性能分析结果分别列于表1、表3和表4中。

实 例 13

本发明提供的含稀土的五元环结构高硅沸石用作催化裂化助催化剂时，具有提高产物汽油辛烷值桶、降低生焦率的特点。

分别以硅胶(硅酸钠与硫酸反应制得)、铝胶(拟薄水铝粉与盐酸反应制得)、硅铝胶(分步沉淀法制得，其中含 SiO_2 83重%， Al_2O_3 17重%)为助催化剂载体前身物，按照沸石(灼基)：载体= 20：80的重量比分别将实例2、3、4、11、12中制得的沸石以及比较例中制得的ZSM—5和REZSM—5沸石加水研磨后加入载体前身物胶中，均质后喷雾干燥，然后用 NH_4^+ 交换并水洗至微球中的 Na_2O < 0.15%，120℃干燥即得催化裂化用助催化剂。

在固定流化床催化裂化装置上以胜利减压蜡油(馏程197~479℃，残炭量0.06重%)为原料油，以Y—7裂化催化剂(山东周村催

化剂厂工业产品)的平衡剂为基础催化剂,基础剂装量为150克,助催化剂的装量以沸石重量计占基础剂的1.0重%,在反应温度500℃、重量空速8.0、剂油比(按基础剂计算)4.0的反应条件下对上述各助催化剂的性能进行评定,结果列于表6。其中研究法辛烷值系由色谱法测得,辛烷值桶=研究法辛烷值X汽油产率,*助剂载体为 SiO_2 、**助剂载体为 Al_2O_3 、其余助剂载体为 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。

由表6数据可看出: 使用本发明提供的含稀土的五元环结构高硅沸石用作催化裂化助催化剂,可使常规裂化催化剂的转化率提高12~19%,较ZSM—5助催化剂的辛烷值桶提高6~14%、生焦率降低10~20%。

表 6

催 化 剂	物 料 平 衡 , 重 %						转化率 重%	研究法 辛烷值	辛烷值桶
	H ₂ ~C ₂	C ₃ ~C ₄	汽 油	柴 油	重 油	焦 炭			
基础催化剂	1.76	17.76	47.24	20.67	8.95	3.62	70.38	88.6	4185.5
加例2沸石助剂	2.46	23.67	50.48	13.28	6.41	3.70	80.31	90.3	4558.3
加例2沸石助剂*	2.26	22.40	50.20	14.00	7.46	3.68	78.54	90.5	4543.1
加例2沸石助剂**	2.50	24.00	49.80	15.00	4.96	3.74	80.04	90.5	4506.9
加例3沸石助剂	2.00	21.50	51.60	14.72	6.50	3.68	78.78	90.3	4659.5
加例4沸石助剂	2.94	26.67	50.00	11.73	4.69	3.97	83.58	90.2	4510.0
加例11沸石助剂	2.80	26.20	50.10	12.30	4.70	3.90	83.00	90.2	4519.0
加例12沸石助剂	2.86	25.83	48.16	12.97	6.40	3.78	80.63	90.5	4358.5
加ZSM—5助剂	2.30	25.71	44.85	16.20	6.89	4.58	76.91	91.8	4117.2
加REZSM—5助剂	2.28	25.40	45.20	16.40	6.32	4.40	77.28	91.4	4131.3